

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月23日  
Date of Application:

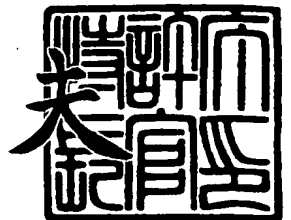
出願番号 特願2003-118396  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-118396]

出願人 三菱瓦斯化学株式会社  
Applicant(s):

2003年12月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3106738

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-125

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

    【氏名】 小黒 大

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

    【氏名】 林 武夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 025737

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【物件名】 図面 1

    【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

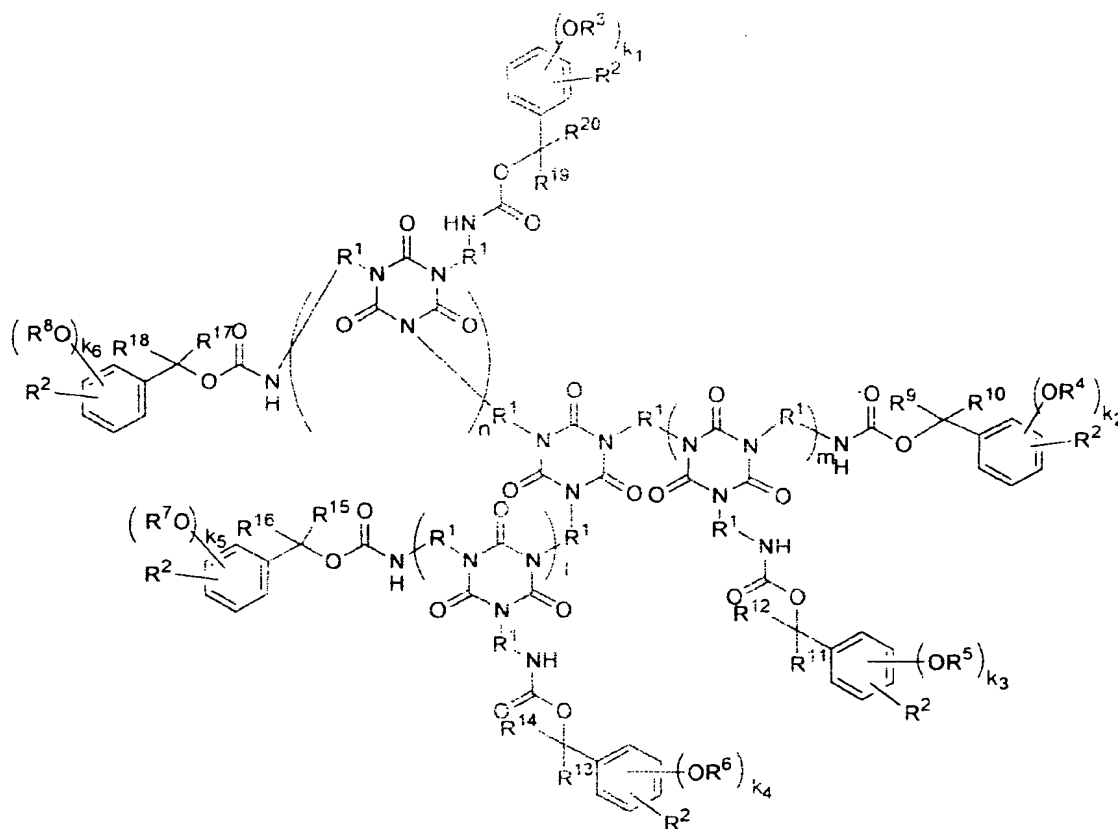
【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト用化合物及び感放射線性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で示される化合物。

【化 1】



(1)

(式中 R<sup>1</sup> は炭素数 4 ~ 12 である非環状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基から選択される特性基であり、式中 R<sup>2</sup> が水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の非環状炭化水素基である。R<sup>3</sup> ~ R<sup>8</sup> は独立に水素原子または置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基及び環状酸解離性官能基、tert-ブトキシカルボニル基から選択される酸解離性官能基であって少なくとも一つは水素原子以外の特性基であり、R<sup>9</sup> ~ R<sup>20</sup> が炭素数 1 ~ 12 である水素原子又は非環状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基から選択される特性基

である。 $k_1 \sim k_6$ は独立に0～3の整数であり $k_1 \sim k_6$ の合計は1以上、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は独立に0～3の整数である。)

【請求項2】 数平均分子量が500～5000である請求項1記載の化合物。

【請求項3】 ガラス転移温度が90℃以上である請求項1～2記載の化合物。

【請求項4】 請求項1～3記載の化合物および光酸発生剤を含む感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】

本発明は、酸増幅型非高分子系レジスト材料として有用な、特定の化学構造式で示される化合物に関する。また本発明は、該化合物と光酸発生剤とを含む感放射線性組成物に関する。本発明の化合物は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線に感応する感放射線性材料として、エレクトロニクス分野におけるLSI、VLSI製造時のマスクなどに利用される。

【0002】

【従来の技術】

これまでの一般的なレジスト材料は、アモルファス薄膜を形成可能な高分子系材料である。例えば、ポリメチルメタクリレートと、それを溶解させる溶媒に溶解させたものを基板上に塗布することにより作製したレジスト薄膜に紫外線、遠紫外線、電子線、X線などを照射することにより、0.1  $\mu$ m程度のラインパターンが作製されている。

【0003】

しかしながら、高分子は分子量が1万～10万程度と大きく、分子量分布も大きいので、高分子系レジストを用いるリソグラフィでは、微細加工が進むと、パターン表面にラフネスが生じ、パターン寸法を制御することが困難となり、歩留まりが低下する。従って、従来の高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは微細化に限界がある。より微細なパターンを作製するために、レジスト材料の

分子量を小さくする種々の方法が開示されている。

【0004】

非高分子系のレジスト材料の例として（１）フラーレンから誘導されるポジ及びネガ型レジスト、（２）カリックスアレーンから誘導されるポジ及びネガ型レジスト、（３）スターバースト型化合物から誘導されるポジ型レジスト、（４）デンドリマーから誘導されるポジ型レジスト、（５）デンドリマー／カリックスアレーンから誘導されるポジ型レジスト、が挙げられる。いずれも製造工程が複雑であり、原料が高価である。

【0005】

（１）については、エッチング耐性は、良いが、塗布性及び感度が実用レベルに至っていない（特許文献１～５参照）。（２）についてはエッチング耐性に優れるが、現像液に対する溶解性が悪いために満足なパターンが得られていない（特許文献６～８参照）。（３）については耐熱性が低いために露光後の熱処理中にイメージがひずむことが予想される（特許文献９～１１参照）。（４）については製造工程が複雑であり、また耐熱性が低いために露光後の熱処理中にイメージがひずむことが予想され、実用性のあるものとはいえない（非特許文献１参照）。（５）についても製造工程が複雑であり、原料が高価であることから実用性のあるものとはいえない（特許文献１２参照）。

【0006】

【特許文献１】

特開平 7-134413 号公報

【特許文献２】

特開平 9-211862 号公報

【特許文献３】

特開平 10-282649 号公報

【特許文献４】

特開平 11-143074 号公報

【特許文献５】

特開平 11-258796 号公報

## 【特許文献6】

特開平11-72916号公報

## 【特許文献7】

特開平11-322656号公報

## 【特許文献8】

特開平9-236919号公報

## 【特許文献9】

特開2000-305270号公報

## 【特許文献10】

特開2002-99088号公報

## 【特許文献11】

特開2002-99089号公報

## 【特許文献12】

特開2002-49152号公報

## 【非特許文献1】

Proceedings of SPIE vol.3999 (2000)  
P1202~1206

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、i線、g線等の紫外線のみならず、KrF等のエキシマレーザー光、電子線、X線等の放射線にも利用できるレジスト用化合物及び感放射線性組成物を提供することにある。本発明の更に他の目的は簡単な製造工程で高感度、高解像度、高耐熱性かつ溶剤可溶性の非高分子系感放射線性レジストを提供することにある。

## 【0008】

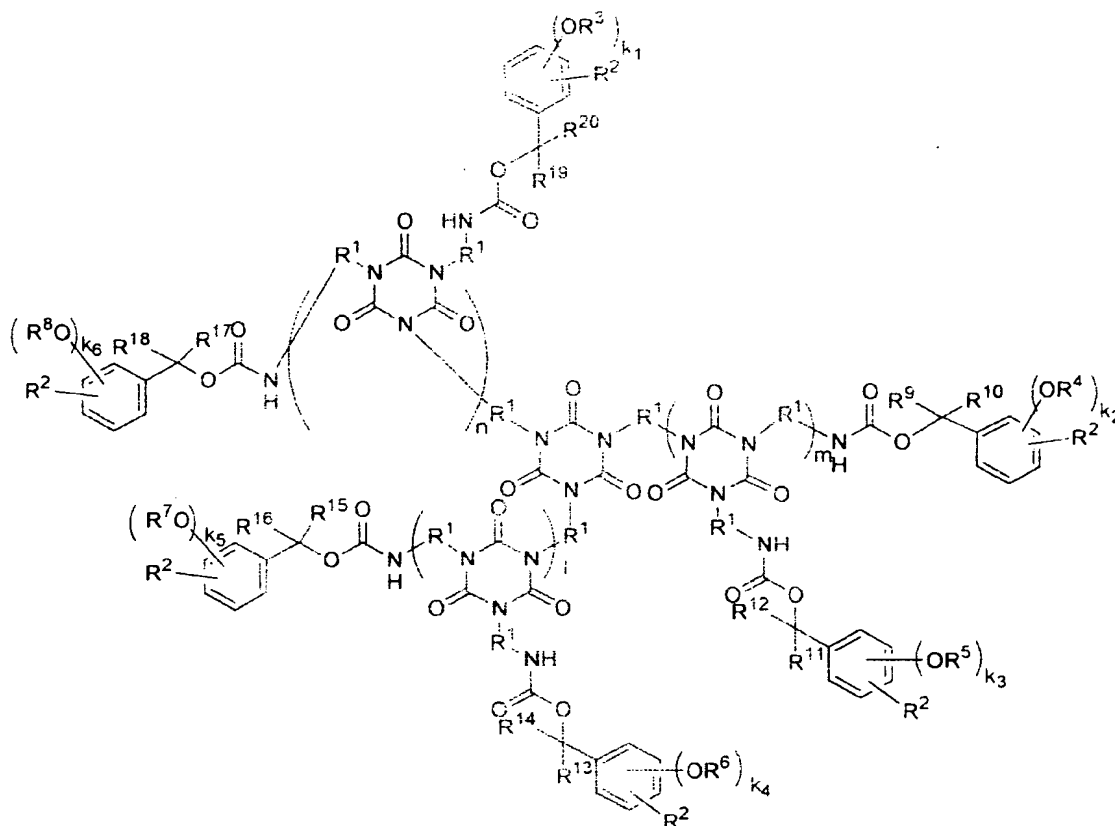
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の化学構造式で示される化合物が上記課題の解決に有用であることを見出した。すなわち本発明は、式(1)で示される化合物及び感放射線性組成物に関するものである。本発明の感放射線性組

成物は、式(1)で示される化合物と光酸発生剤からなる。

【0009】

【化2】



(1)

(式中 $R^1$ は炭素数4～12である非環状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基から選択される特性基であり、式中 $R^2$ が水素原子又は炭素数1～5の非環状炭化水素基である。 $R^3 \sim R^8$ は独立に水素原子または置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基及び環状酸解離性官能基、tert-ブトキシカルボニル基から選択される酸解離性官能基であって少なくとも一つは水素原子以外の特性基であり、 $R^9 \sim R^{20}$ が炭素数1～12である水素原子又は非環状炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基から選択される特性基である。 $k_1 \sim k_6$ は独立に0～3の整数であり $k_1 \sim k_6$ の合計は1以上、1、m、nは独立に0～3の整数である。)

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の化合物は、以下の(1)～(5)の条件を満たす分子構造を有し、式(1)で示される。

(1) 製造工程が簡素で、原料が安価

工業的に製造可能な低分子系の酸増幅型レジスト設計のために必要である。

(2) アモルファス性を有すること

アモルファス性を有することにより、レジスト材料は、成膜性、光透過性、溶剤可溶性に優れる等の特長を有する。

(3) 低分子量、低分子量分布

ナノメートルサイズの高解像度を得るためには分子サイズを小さくすることが一つの方法論と考えられている(Appl. Phys. Lett. 63(6)、764(1993))。

(4) 酸解離性官能基を有すること

露光により触媒を発生させ、触媒反応によって高感度を達成する酸増幅型レジストがIBMより提唱され(Poly. Eng. Sci., 23, 1012(1983))、KrFレジスト構造の主流となっている。

(5) 高耐熱性

酸増幅型レジストは露光後、焼成(以下、PEBという。)を行い、酸解離基の脱離を進行させる。耐熱性が低いと塗膜が流動し、平滑性が失われるため、PEB温度を高くすることができずに、感度が上がらないという問題が生じる。逆に、耐熱性(ガラス転移温度)が高いとPEBの温度を高く設定できるために反応速度が促進でき、酸の発生量に関する露光量を減少させることができる。そのため、レジスト感度は高めることが可能となる。さらに、感度が高まれば、露光量を少なくすることができ、各種放射線の散乱範囲が抑えられるため、解像度も向上することが期待出来る。

## 【0011】

本発明の化合物を合成する原料として、最初に、(1)、(2)を満たすイソ



シアヌレートに着目した。ウレタン系塗料の硬化剤として広く用いられているイソシアヌレートは比較的安価であり、イソシアヌレートの非平面構造および樹木状構造により分子間相互作用が小さいことなどから結晶化速度が抑制されアモルファス性を示す。ここで、イソシアヌレートは脂肪族、脂環族、芳香族イソシアヌレートのどれでもアモルファス性が高いため使用できる。

#### 【0012】

さらに、(3)を満たすには、式(1)において、 $1+m+n \leq 9$ であることが好ましく、 $1+m+n \leq 5$ であることが更に好ましく、 $1+m+n \leq 3$ であることが特に好ましい。

#### 【0013】

さらに、(4)、(5)を満たすためヒドロキシベンジルアルコールの使用が適切と考えた。すなわち、酸解離性官能基を導入するフェノール性水酸基を保持しながら、イソシアヌレートの末端基であるイソシアネート基と反応させるため、フェノール性水酸基より反応定数の大きい官能基である第一級アルコール性水酸基を含む化合物としてヒドロキシベンジルアルコールを考案した。ヒドロキシベンジルアルコールとしては、2-、3-、4-ヒドロキシベンジルアルコールのどれでも良く、アルキル基が置換されていても良い。また、3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコール等のようにフェノール性水酸基は2つ以上あっても良い。また、第一級アルコール性水酸基の代わりに第二級、第三級アルコール性水酸基を含む化合物でもよい。ここで、ウレタン結合を介してイソシアヌレートとフェノール性水酸基を有する化合物が得られる。ウレタン基はメチレン基、エーテル基、エステル基等と比較して、ガラス転移温度は高くなることから、(5)高耐熱性を満たすと考えられる。

#### 【0014】

フェノール性水酸基に導入する酸解離性官能基としては、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基及び環状酸解離性官能基、tert-ブトキシカルボニル基から選択される酸解離性官能基であって少なくとも一つは水素原子以外の特性基であればよく、酸存在下で酸が解離してフェノール性水酸基が

発生すれば特に限定されない。 $k_1 \sim k_6$ は独立に0～3の整数であり $k_1 \sim k_6$ の合計は1以上である。

#### 【0015】

本発明において使用される酸解離性官能基を導入するための化合物としては、酸解離性官能基を有する酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物やアルキルハライドなどが挙げられるが特に限定はされない。当該酸解離性官能基は、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、アシル基、1-置換アルコキシメチル基、環状酸解離性官能基、またはtert-ブトキシカルボニル基である。

#### 【0016】

置換メチル基の具体例としては、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基およびtert-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

#### 【0017】

1-置換エチル基の具体例としては、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-シクロペンチルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基および1,1-ジフェニルエチル基等を挙げることができる。

#### 【0018】

1-置換-n-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-n-プロピル基および1-エトキシ-n-プロピル基等を挙げることができる。1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基および1,1-ジメチルブ

チル基等を挙げることができる。

#### 【0019】

シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジエチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基およびトリフェニルシリル基等を挙げることができる。

#### 【0020】

アシル基としては、例えば、アセチル基、フェノキシアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、アダマンチル基、ベンゾイル基およびナフトイル基等を挙げることができる。

#### 【0021】

また、1-置換アルコキシメチル基としては、例えば、1-シクロペンチルメトキシメチル基、1-シクロペンチルエトキシメチル基、1-シクロヘキシルメトキシメチル基、1-シクロヘキシルエトキシメチル基、1-シクロオクチルメトキシメチル基および1-アダマンチルメトキシメチル基等を挙げることができる。

#### 【0022】

さらに、環状酸解離性官能基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基および4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基等を挙げることができる。

これらの酸解離性官能基のうち、tert-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、tert-ブチル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基および1-シクロヘキシルメトキシメチル基が好ましい。

#### 【0023】

また、本発明の感放射線性組成物には、式(1)において $R^3 \sim R^8$ が全て水素原子である化合物に相当する化合物(以下、「他の化合物」ともいう。)が含まれていてもよい。式(1)の化合物の $R^3 \sim R^8$ 並びに前記他の化合物の $R^3 \sim R^8$ の官能基の合計における酸解離性官能基の割合は、好ましくは、1～99%であり、より好ましくは5～85%であり、特に好ましくは10～75%である。1%未満では、レジストとしての解像度が低下する場合があります、99%を越えると、レジストとしての感度、解像度、基板に対する接着性が低下する場合がある。

#### 【0024】

本発明の化合物の製造法は特に限定されないが、例えば、イソシアヌレート of イソシアネート基とヒドロキシベンジルアルコールのアルコール性水酸基を、当量、常温・常圧下でジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒中で反応させ、tert-ブトキシカルボニル基などの酸解離性官能基を導入するために、酸解離性官能基を有する酸クロライド、酸無水物、ジカーボネートなどの活性カルボン酸誘導体化合物やアルキルハライドをトリエチルアミン等のアミン系触媒下で常圧、60℃、6～7時間反応させ、蒸留水中に再沈殿した後、蒸留水で洗浄し、乾燥することにより製造できる。

#### 【0025】

本発明の化合物の合成において使用されるイソシアヌレート体は炭素数4～12をもつ芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートから一般的な製造方法で製造されるイソシアヌレート体である。ジイソシアネート類として、例えば、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられるが、限定はされない。

#### 【0026】

本発明の化合物の合成において使用されるヒドロキシベンジルアルコールは、炭素数1～5のアルキル基が置換されていてもよい。ヒドロキシベンジルアルコールのアルコール性水酸基は、イソシアヌレートのイソシアネート基に対して好ましくは0.8～1.2当量、更に好ましくは0.9～1.1当量を反応させる

ことが好ましい。

#### 【0027】

本発明の化合物は数平均分子量が500～5000であることが望ましい。更に好ましくは500～2000である。式(1)において、 $l+m+n$ が0～9の範囲であると数平均分子量500～5000となる。このような範囲とすることにより微細加工性に優れた材料が提供される。

#### 【0028】

本発明の化合物はガラス転移温度が90℃以上であることが望ましい。ガラス転移温度が90℃以上と耐熱性に優れると、酸増幅型においては、PEB温度を高くし、酸解離性官能基の脱離を促進させることができる。耐熱性が低いと塗膜が流動し、平滑性が失われるため、PEB温度を高くすることができず、感度が上がらないという問題が生じる。逆に、耐熱性(ガラス転移温度)が高いとPEBの温度を高く設定することができるために反応速度が促進でき、酸の発生量に関係する露光量を減少させることができる。そのため、レジスト感度は高めることが可能となる。ガラス転移温度を高めるには、本発明の化合物の合成において、脂肪族ジイソシアネートよりも、芳香族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートのような剛直な骨格を用いたものが好ましい。

#### 【0029】

本発明の化合物は酸増幅型化合物であり、酸が共存すると、酸解離性官能基が脱離し、フェノール性水酸基に変換される。フェノール性水酸基により自己触媒効果と相まって効果的に脱離が進行し、アルカリ可溶物となるため、アルカリ現像可能なポジ型レジストとして利用できる。酸の発生方法は特に限定はしないが、例えば光酸発生剤を共存することにより紫外線若しくは高エネルギー露光部に酸が発生する。

#### 【0030】

すなわち、本発明は系内に酸が発生すれば、酸の発生方法は限定しない。g線、i線などの紫外線の代わりにエキシマレーザーを使用すれば、より微細加工が可能であるし、また高エネルギー線として電子線、X線、イオンビームを使用すれば更に微細加工が可能である。

**【0031】**

本発明の感放射線性組成物は式（１）の化合物と光酸発生剤を含む。本発明において使用される光酸発生剤は、放射線により直接的または間接的（電子線照射によりイオン化された物質より発生する電子が関与する反応等）に酸を発生する化合物からなる。また、本発明の感放射線性組成物は他の酸解離性官能基を持つ化合物を含んでいてもよい。

**【0032】**

このような光酸発生剤としては特に限定はないが、例えば、キノンジアジド化合物、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ジスルホン化合物、オキシムスルフォネート化合物を挙げることができる。

**【0033】**

また、光酸発生剤は、単独で、または２種以上を使用することができる。本発明において、光酸発生剤の使用量は、式（１）の化合物１００重量部当り、０．１～３０重量部が好ましく、より好ましくは０．５～２０重量部、さらに好ましくは１～１５重量部である。０．１重量部未満では、感度、解像度が低下する傾向があり、一方、３０重量部を超えるとレジストとしてのパターン断面形状が低下する傾向がある。

**【0034】**

本発明の感放射線性組成物には、酸拡散制御剤、溶解制御剤、溶解促進剤、増感剤、界面活性剤等の各種添加剤を配合することができる。

**【0035】**

本発明においては、放射線照射により光酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を制御する作用等を有する酸拡散制御剤を、配合させても良い。このような酸拡散制御剤を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像性が向上するとともに、電子線照射前の引き置き時間（PCD）、電子線照射後の引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。このような酸拡散制御剤としては、窒素原子含有塩基性化合物あるいは塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨード

ニウム化合物の如き電子線放射分解性塩基性化合物が挙げられる。酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。

#### 【0036】

本発明における酸拡散制御剤の配合量は、式(1)の化合物100重量部当たり、0.001～10重量部が好ましく、より好ましくは0.005～5重量部、さらに好ましくは0.01～3重量部である。酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等が劣化する傾向があり、さらに、電子線照射から照射後のPEBまでの引き置き時間(Post Exposure Time Delay)が長くなると、パターン上層部においてパターン形状が劣化する傾向がある。一方、酸拡散制御剤の配合量が10重量部を超えると、レジストとしての感度、未露光部の現像性等が低下する傾向がある。

#### 【0037】

溶解制御剤は、本発明の化合物のアルカリ等現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

#### 【0038】

溶解制御剤としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテンの如き芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトンの如きケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホンの如きスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を使用することができる。溶解制御剤の配合量は、使用される化合物の種類に応じて適宜調節されるが、式(1)の化合物100重量部当たり、30重量部以下が好ましく、より好ましくは10重量部以下である。

#### 【0039】

また、溶解促進剤は、本発明の化合物のアルカリ等現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、現像時の該低分子化合物の溶解速度を適度

に増大させる作用を有する成分である。このような溶解促進剤としては、レジスト被膜の焼成、電子線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。前記溶解促進剤としては、例えば、ベンゼン環を 2～6 程度有する低分子量のフェノール性化合物を挙げることができ、具体的には、例えば、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

溶解促進剤の配合量は、使用される化合物の種類に応じて適宜調節されるが、上記レジスト用化合物 100 重量部当たり、30 重量部以下が好ましく、より好ましくは 10 重量部以下である。

#### 【0040】

増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを光酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる成分である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ビアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、フルオレン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの増感剤は、単独でまたは 2 種以上を使用することができる。

増感剤の配合量は、式（1）の化合物 100 重量部当たり、30 重量部以下が好ましく、より好ましくは 10 重量部以下である。

#### 【0041】

界面活性剤は、本発明の感放射線性組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができる。これらのうち、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤は、感放射線性組成物に用いる溶剤との親和性がよく、より効果がある。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等の他、以下商品名で、エフトップ（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業社製）、フロラード（住友スリーエム社製）、アサヒガード、サーフロン（以



上、旭硝子社製)、ペポール(東邦化学工業社製)、KP(信越化学工業社製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業社製)等の各シリーズを挙げることができるが、特に限定はされない。

#### 【0042】

界面活性剤の配合量は、式(1)の化合物100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、2重量部以下が好ましい。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

#### 【0043】

本発明の感放射線性組成物は、その使用に際して、固形分濃度が、好ましくは、1~20重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2  $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって、レジスト溶液として調製される。感放射線性組成物に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA)などのプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル(EL)などの乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどの他のエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの溶剤は、単独でま

たは2種以上を使用することができる。

#### 【0044】

本発明の感放射線性組成物からレジストパターンを形成する際には、前記レジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、紫外線、放射線、電子線により描画する。

#### 【0045】

また、露光条件等は、感放射線性組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本発明においては、露光における高精度の微細パターンを安定して形成するために、PEBを行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性組成物の配合組成等により変わるが、40～200℃が好ましく、より好ましくは80～150℃である。

#### 【0046】

次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、モノー、ジーあるいはトリールアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリールアルコールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリン等のアルカリ性化合物の1種以上を、好ましくは、1～10重量%、より好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

#### 【0047】

また、前記アルカリ現像液には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いた場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

#### 【0048】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し

、本発明は、これらの実施例に特に限定はされない。

(1) レジスト用化合物の合成

トリレンジイソシアネート (TDI) のイソシアヌレートの酢酸ブチル 50 重量%溶液 (大日本インキ工業製バーノック D-800、NCO 当量: 592、不揮発分: 51 重量%、粘度: A2 ガードナー) 17.34 g にジメチルアセトアミド (DMAc) 20 ml を加えた溶液を滴下ロートを用いて、3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコール (4.20 g / 30 mmol (1.0 当量)) の DMAc 30 ml 溶液にゆっくり滴下し、室温で 1 時間攪拌した。更にジ-tert-ブチルジカーボネート (14.4 g / 66 mmol)、トリエチルアミン 7.2 g をゆっくり滴下し、60℃で 7 時間攪拌した。反応液を多量の水に加え再沈殿を繰り返したところ、白色粉末が得られた。最後に減圧乾燥を行い、目的生成物 (以下、「tBOC-TDI DHBA」と略す。) 31.1 g を得た。構造は FT-IR、400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR により確認した。

IR: ( $\text{cm}^{-1}$ )

3355 (N-H 伸縮振動)、1708 (C=O, カルボニル)

また、3400  $\text{cm}^{-1}$  付近の幅広い O-H 伸縮振動の消失によりフェノール性水酸基の消失を確認した。

$^1\text{H}$ -NMR: (400 MHz、 $\text{CDCl}_3$ 、内部標準 TMS)

$\delta$  (ppm) 7.0~8.3 (Ph-H)、1.49 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )、2.1~2.4 (Ph-CH<sub>3</sub>)、3.34 (Ph-CH<sub>2</sub>-O-)

【0049】

ガラス転移温度の測定

化合物のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は島津製作所製 DSC/TA-50WS を使用し、試料約 10 mg をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス (30 ml/min) 気流中昇温速度 20℃/min で 250℃まで昇温した。アルミニウム製非密封容器を急冷後、再び窒素ガス (30 ml/min) 気流中昇温速度 20℃/min で 250℃まで昇温することにより、DSC 測定を行った。その際、ベースラインに不連続的部分が現れる領域の midpoint (比熱が半分に変化したところ) の温度を  $T_g$  とした。得られた生成物の DSC 測定を行った結果、融点を持

たず、 $T_g$ は $145^{\circ}\text{C}$ であった。

#### 【0050】

また、GPC測定装置（昭和電工製 shodex システム-11、THF溶媒使用）および光散乱測定装置（Wyatt Technology corporation社製 Wyatt DAWN EOS）による分子量測定の結果、重量平均分子量が2050、数平均分子量は1684の低分子であり、分散 $M_w/M_n$ が1.21であった。

#### 【0051】

##### （2）レジストパターンの形成

実施例1で合成した生成物0.5g、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸ナトリウム（東京化成工業製試薬）0.025g、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）4.5gの均一溶液としたのち、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）製メンブランフィルターで濾過して、レジスト溶液を調製した。得られたレジスト溶液を清浄なシリコンウェハ上に回転塗布した後、 $110^{\circ}\text{C}$ で焼成して、厚さ $0.2\mu\text{m}$ のレジスト被膜を形成した。該レジスト被膜を波長 $365\text{nm}$ のi線、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。その後、 $120^{\circ}\text{C}$ で10分間PEBを行った後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、静置法により、 $23^{\circ}\text{C}$ で60秒間現像を行った。その後、水で30秒間洗浄し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。その結果、 $5\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのパターンが得られた（図1参照）。

#### 【0052】

##### 【発明の効果】

本発明に係る酸増幅型非高分子系感放射線性組成物を用いることにより、高解像度、高感度のパターンを作製することが可能となるため集積度の高い半導体素子を高い生産性で作製することが可能となり、半導体産業への利用が大いに期待される。

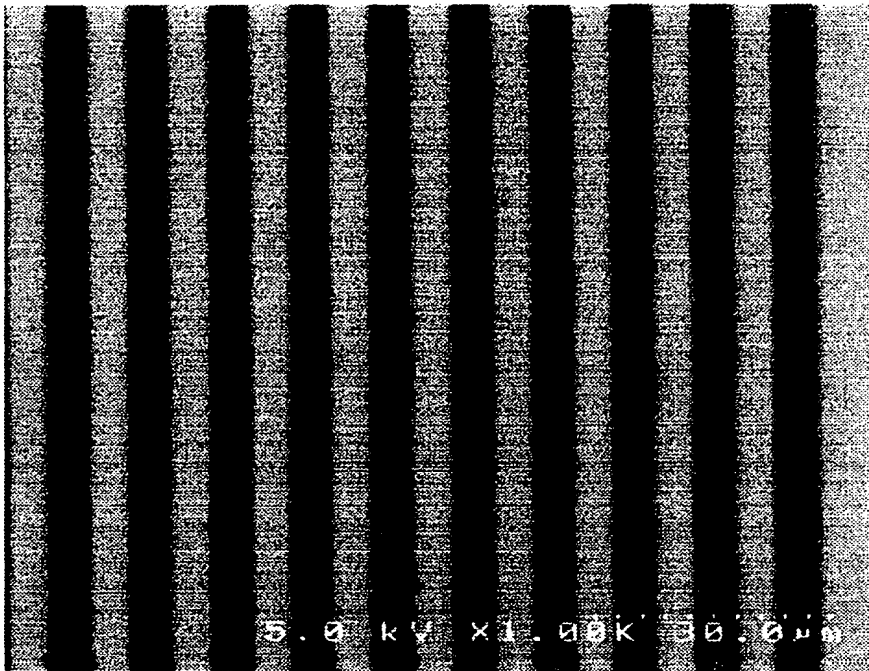
##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で得られたラインパターンの電子顕微鏡写真を示した図で

ある。濃い部分が未露光部で残存レジストであり、薄い部分は露光部でレジストが除去されたシリコンウェハ表面である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 i 線、g 線等の紫外線のみならず、K r F 等のエキシマレーザー光、電子線、X 線等の放射線にも利用できるレジスト用化合物及び感放射線性組成物を提供する。簡単な製造工程で高感度、高解像度、高耐熱性かつ溶剤可溶性の非高分子系感放射線性レジストを提供する。

【解決手段】 特定の化学構造式で示される化合物、及び、該化合物と光酸発生剤からなる感放射線性組成物。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 8 3 9 6
受付番号	5 0 3 0 0 6 7 7 8 5 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 4 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月23日
-------	-------------

次頁無



【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成15年12月 9日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-118396  
【補正をする者】  
【識別番号】 000004466  
【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100117891  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 永井 隆  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内  
【氏名】 小黒 大  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内  
【氏名】 林 武夫  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内  
【氏名】 越後 雅敏  
【その他】 出願人は本願願書において、その発明者を「小黒 大」及び「林 武夫」と 2 人記載しましたが、これは誤りであって、以下に述べる理由により、正しい発明者は「小黒 大」、「林 武夫」及び「越後 雅敏」の 3 人であります。すなわち、本願出願を行うため代理人が願書を作成した際に、その発明者を「小黒 大」、「林 武夫」及び「越後 雅敏」と記載すべきところ、「小黒 大」及び「林 武夫」と記載してしまいました。以後、記載の確認を行ったにもかかわらず、この誤りを見逃してしまいました。何卒、本願発明者につき、発明者の訂正をお認め下さいますようお願い申し上げます。  
【提出物件の目録】  
【物件名】 宣誓書 1  
【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 0 9 4 2 1

特願 2 0 0 3 - 1 1 8 3 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社